

# BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

## PRIORITY DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



REC'D 13 SEP 2000

WIPO

PCT

11/01

### Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

**Aktenzeichen:** 199 30 924.8

**Anmeldetag:** 06. Juli 1999

**Anmelder/Inhaber:** RWE-DEA Aktiengesellschaft für Mineraloel und Chemie, Hamburg/DE

**Bezeichnung:** Verfahren zur Herstellung von Tonerdehydraten durch Fällung von Aluminiumsalzen in Gegenwart von Kristallisationskeimen

**IPC:** C 01 F 7/34

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 02. August 2000  
Deutsches Patent- und Markenamt  
Der Präsident

Im Auftrag



## Verfahren zur Herstellung von Tonerdehydraten durch Fällung von Aluminiumsalzen in Gegenwart von Kristallisationskeimen

5 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Tonerdehydraten durch Fällung von Aluminiumsalzen in Gegenwart von Kristallisationskeimen bestimmter Größe.

10 Verfahren zur Herstellung von böhmischen Tonerden bzw. Alpha-Aluminiumoxidmonohydraten durch Neutralisation basischer Aluminatlösungen mit z.B. Schwefelsäure oder sauren Aluminiumsalzlösungen sind bekannt. Hierbei erfolgt die Fällung der Tonerdehydrate in der Regel bei einem pH-Wert zwischen 4,5 und 7. Es finden sich in der Literatur aber auch Verfahren, bei denen die Fällung der Tonerdehydrate bei einem pH von 7 bis 10 durchgeführt wird.

20 Auch der Einsatz von Kristallkeimen bei der Fällung der Tonerden ist bekannt. Nach dem in der DE 21 25 625-C2 beschriebenen Verfahren wird eine Natriumaluminatlösung mit Salpetersäure in einem ersten Kessel versetzt, in einem zweiten Kessel zur Fällung gebracht, wobei aus diesem ein Teilstrom entnommen und in den ersten Kessel geleitet wird. Nach dem in der DE 21 25 625-C2 beschriebenen Verfahren sind Porenvolumina von bis zu 0,33 cm<sup>3</sup>/g erhältlich.

25 Die US 4,154,812 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von Tonerdehydraten, in dem 5 Phasen durchlaufen werden:

- 30 1. Bildung von Kristallkeimen aus wäßriger Aluminiumsalzlösung durch Zugabe von Aluminiumsulfat in Wasser und Einstellung eines pH's von 2 bis 5.
2. Fällung der böhmischen Tonerde durch Einstellung eines pH-Wertes zwischen 7 und 8 durch gleichzeitige Zugabe basischer Aluminat- und saurer Aluminiumsalzlösungen.
- 35 3. Einstellung eines pH-Wertes zwischen 9,5 und 10,5 durch Zugabe einer entsprechenden Menge an Aluminatlösung.
4. Nachrühren der Tonerde-Aufschlammung

## 5. Filtration der Aufschlämmung und Waschen des Filterkuchens.

5 Kennzeichnend für das Verfahren nach der US 4,154,812 ist das Einhalten definierter pH -Werte und Temperaturen (54 bis 82°C) während bestimmter Phasen der Reaktion.

10 Die nach diesem Verfahren erhältlichen böhmische Tonerden zeigen nach einer Aktivierung (400°C für 30 Minuten) ein Porenvolumen (0 - 60 nm) kleiner oder gleich 0,82 ml/g. Als Hauptverunreinigungen weisen diese Produkte 0,02 Gew.% Na<sub>2</sub>O und 0,2 Gew.% Sulfat, bezogen auf 72,5 Gew.% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, auf. Die US 4,154,812 beschreibt, daß die Porosität der durch Fällung gebildeten böhmischen Tonerden von dem pH-Wert, der Konzentration und der Temperatur beeinflusst wird. Bei dem sich einstellenden pH-Wert von 2 bis 5, bzw. 3 bis 4, bildet sich durch partielle Hydrolyse des sauren Aluminiumsalzes bei hoher Verdünnung und einer Temperatur von 140 bis 170 °F böhmische Tonerde in Form von Kristallen. Diese  
20 Kristalle wirken als Keime bei der anschließenden Fällung. Auf diese Weise erhält man böhmische Tonerden, die Porenvolumina von 0,8 bis 0,9 ml/g aufweisen.

25 Ein Verfahren zur Herstellung von  $\gamma$ -Alumina mit hohen Porenvolumina beschreibt die US 4,248,852. Nach dieser werden Aluminiumsalze und Aluminate so umgesetzt, daß mehrere Reaktionsphasen mit jeweils unterschiedlichen pH -Werten (pH - Swing) durchlaufen werden müssen.

30 Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, durch Neutralisation basischer Aluminatlösungen Tonerdehydrate mit Kristallitgrößen von 3 bis 5 nm und mit Porenvolumina von größer 1,0 ml/g, bevorzugt größer 1,25 ml/g, besonders bevorzugt größer 1,6 ml/g, herzustellen. Weiterhin ist es Aufgabe der Erfindung, ein Verfahren zur Verführung zu stellen,

einfach durchzuführen sein und nicht die aus dem Stand der Technik bekannte aufwendige Abfolge von unterschiedlichen Verfahrensschritten beinhalten.

5 Überraschend hat sich gezeigt, daß durch Zusatz anorgani-  
scher oder organischer Teilchen, deren mittlere Partikel-  
größen im Nanometer-Bereich liegen, in der Vorlage der Fäl-  
lung die Präzipitation derart beeinflußt wird, daß die aus-  
gefällten böhmischen Tonerdehydrate ein Porenvolumen von  
10 1,0 bis 2,5 insbesondere von 1,2 bis 1,8 ml/g und einen  
mittleren Porenradius von 6 bis 12 nm aufweisen. Dies ist  
um so bemerkenswerter, als die als Kristallkeime eingesetz-  
ten anorganischen Teilchen selbst nur ein Porenvolumen im  
Bereich von 0,5 ml/g aufweisen.

Das erfindungsgemäße Verfahren ist dadurch gekennzeichnet,  
daß die Fällung aus wäßrigen Lösungen eines sauren Alumini-  
umsalzes und einer basischen Aluminatlösung in eine wäßrige  
Vorlage, enthaltend

- 20 - Tonerdehydrate und/oder Tonerde, welche in wäßrigen Me-  
dien mittlere Teilchendurchmesser von 12 bis 250 nm, be-  
vorzugt 20 bis 150 nm und besonders bevorzugt 20 bis 100  
nm aufweisen oder
- 25 - organischen Verbindungen, welche in wäßrigen Medien La-  
tices ausbilden, welche Teilchengröße von 10 bis 500 nm,  
vorzugsweise von 12 bis 250 nm und besonders bevorzugt  
von 20 bis 150 nm oder 20 bis 100 nm aufweisen oder
- beliebige Mischungen oben beschriebener Latices und Ton-  
erde-/ Tonerdehydratpartikel.

30

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren sind Tonerdehydrate  
mit einem sehr hohen Porenvolumen (Bestimmung nach DIN  
66134) und einem mittleren Porenradius von 6 bis 12 nm (Be-  
stimmung nach DIN 66134) bei einer Kristallitgröße, ermit-  
telt durch Röntgenbeugung am 120-Reflex, von 3 bis 5 nm zu-  
35 gänglich.

Das Verfahren wird vorzugsweise so durchgeführt, daß

- die Kristallisationskeime in einer wäßrigen sauren Lösung vorgelegt werden und
- eine oder mehrere basische Aluminiumsalze, wie z.B. Alkali- oder Erdalkalialuminate und eine oder mehrere saure Aluminiumsalze (eingeschlossen sind Aluminiumoxysalze), wie z.B. Aluminiumsulfat, Aluminiumnitrat, Aluminiumchlorid, Aluminiumformiat oder Aluminiumoxychlorid oder Aluminiumoxynitrat, vorzugsweise im wesentlichen gemeinsam hinzugefügt werden oder
- die basische Aluminiumverbindung durch Zugabe einer wäßrigen Säure bzw. die saure Aluminiumverbindung durch Zugabe einer wäßrigen Base gefällt wird.

Die Fällung erfolgt vorzugsweise aus wäßrigen Dispersionen von Tonerdepartikeln unter Zusatz von 0,1 bis 5 Gew. % der anorganischer Kristallkeimen, bevorzugt 0,5 bis 2 Gew. % und besonders bevorzugt 1 bis 1,5 Gew. %, bezogen auf das insgesamt auszufällende  $Al_2O_3$ .

Die Fällung kann aber auch aus wäßrigen Dispersionen oben beschriebener organischer Verbindungen, welche Latices im Fällungsmedium ausbilden, erfolgen.

Eine Latex im Sinne der Erfindung ist eine kolloidale Dispersion von organischen Polymeren bzw. Oligomeren in einem wäßrigen Medium. Als geeignet zur Ausbildung von Latices haben sich z.B. folgende Polymere / Oligomere erwiesen: Polystyrol, Polyacrylsäure, Polymethacrylsäure und Polyvinylacetat sowie deren Copolymere und deren Mischungen. Geeignete Zusammensetzungen sind z.B. unter dem Markennamen Dilex von der Firma Neste Chemicals GmbH erhältlich.

Nach dieser Ausführungsform werden die organischen Verbindungen

insgesamt auszufällende Tonerdehydrat (bestimmt als  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) eingesetzt.

5 Die Fällung erfolgt in eine wäßrige Vorlage, die aus einer Dispersion anorganischer oder organischer Teilchen, bzw. einer Mischung aus einem sauren Aluminiumsalz und einer Dispersion anorganischer oder organischer Teilchen besteht. Die Fällung erfolgt vorzugsweise bei einer Temperatur von 20 bis 98° C , besonders bevorzugt bei 60 bis 80°C. Der wesentliche Teil der Tonerdehydrate wird bei einem ph-Wert von 5 bis 9, besonders bevorzugt 6 bis 8 gefällt.

Die erfindungsgemäß hergestellten Tonerdehydrate zeigen einen deutlich geringeren Gehalt an anionischen (z.B. Sulfat) und kationischen Verunreinigungen (z.B. Natrium) auf als nach herkömmlichen Verfahren hergestellte.

20 Als Kristallkeime können Gibbsit, Nordstrandit amorphe Tonerden, Bayerit und Diaspor eingesetzt werden, bevorzugt sind böhmische und/oder pseudoböhmische Tonerden.

25 Die erfindungsgemäß einsetzbaren Kristallkeime sind z.B. nach dem Verfahren der DE 38 23 895-C1 zugänglich. Nach diesem Verfahren können böhmische Tonerden mit einem mittleren Porenradius von 3 bis 100 nm durch hydrothermale Alterung einer durch Hydrolyse von Aluminiumalkoxiden erhaltenen Tonerdeaufschlämmung hergestellt werden. Durch die hydrothermale Alterung wachsen die Kristallitgrößen in den jeweiligen Raumrichtungen auf bis zu 40 nm an. Das Porenvolumen dieser böhmischen Tonerden liegt im Bereich 0,6 bis 0,8 ml/g. Besser geeignet zur Herstellung der erfindungsgemäß einsetzbaren Kristallkeime ist jedoch ein Verfahren gemäß der DE 43 37 643-C1. Werden nach diesem Verfahren, hergestellte Kristallkeime eingesetzt, werden Fällungsprodukte mit höheren Porenvolumina erreicht. Die Offenbarung der DE 43 37 643-C1 wird hiermit ausdrücklich zum Inhalt dieser Anmeldung gemacht.

Die organischen Verbindungen wirken nicht wie Ausbrennstoffe, die für die Herstellung von Keramiken bekannt sind. Die erfindungsgemäß eingesetzten organischen Verbindungen werden gegenüber diesen Anwendungen in geringen Mengen zugesetzt, während die Ausbrennstoffe überwiegend in Mengen von größer 10 Gew.-% zugesetzt werden. Im Gegensatz zur Vorlage anorganischer Teilchen weisen die Tonerdehydrate nach dieser Ausführungsform einen höheren Gehalt an anionischen Verunreinigungen auf.

Nach diesem Verfahren erhältliche Tonerdehydrate sind vorzugsweise böhmische oder pseudoböhmische Tonerden.

#### Experimentelles:

Die Ermittlung der Kristallitgrößen der erfindungsgemäßen böhmischen Tonerden erfolgte am 120 Reflex über die allgemeine Scherrer-Formel:

$$\text{Kristallitgröße} = (K \times \text{Lambda} \times 57,3) / (\text{Beta} \times \cos \text{Theta})$$

K (Formfaktor): 0,992; Lambda (Wellenlänge der Röntgenstrahlung): 0,154 nm; Beta (korrigierte apparative Linienverbreiterung): reflexabhängig ; Theta : reflexabhängig

Die Messungen wurden an einem XRD-Gerät der Firma Philips Typ X'pert durchgeführt. Meßparameter: Start-Winkel [ $^{\circ}2\theta$ ]: 5.010; End-Winkel [ $^{\circ}2\theta$ ]: 79.990; Start d-Wert [Å]: 17.62435; End d-Wert [Å]: 1.19850; Anoden Material: Cu;  $\alpha_1$  Wellenlänge [Å]: 1.54060;  $\alpha_2$  Wellenlänge [Å]: 1.54439

Die Ermittlung der Porengrößenverteilung, des Gesamtporenvolumens sowie der spezifischen Oberfläche erfolgte durch Stickstoffadsorption entsprechend DIN 66134 mit ei-

## Beispiel 1 (Vergleichsbeispiel)

31,6 kg Wasser wurden in einem Rührkessel mit 350 l Inhalt, ausgestattet mit Rührsystem, Heizmantel und pH-Meßeinrichtung, auf 70°C aufgeheizt. Es wurde eine Aluminiumsulfatlösung zugesetzt (6,2 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), bis sich ein pH-Wert von 3,5 einstellte. Unter diesen Bedingungen wurde 5 Minuten gerührt (62 U/min). Danach wurde durch gleichzeitige Zugabe der Aluminiumsulfatlösung (21,6 l/h) und einer Natriumaluminatlösung (21,1 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 16,8 l/h) unter Rühren ein pH-Wert von 7,3 eingestellt. Die gefällte böhmische Tonerde wurde abfiltriert, mit vollentsalztem Wasser gewaschen (50 g Wasser/g Tonerde) und mittels eines Sprühtrockners getrocknet (Luftaustrittstemperatur 120°C).

Das gemäß Vergleichsbeispiel erhaltene Produkt zeigt nach einer Aktivierung von 3h bei 550°C die in Tabelle 1 angegebene Porengrößenverteilung, ein Gesamtporenvolumen (0 bis 100 nm) von 0,89 ml/g und eine spezifische Oberfläche von 280 m<sup>2</sup>/g. Dabei lag der mittlere Porenradius bei 5,8 nm. Die Kristallitgröße, ermittelt am 120-Reflex, betrug 4 nm. Die Ermittlung der Verunreinigungen erfolgte durch Atomemissionsspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma (AES-ICP, Fa. SPECTRO). Dabei wurde bei einem  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalt von 72,5 % ein Na-Gehalt von 132 ppm und ein Sulfat-Gehalt von 0,12 % erhalten.

## Beispiel 2

Zur Herstellung eines Tonerdesoles wurden zu 98,77 kg Wasser 1,23 kg 65 %-ige Salpetersäure und anschließend 1,43 kg PURAL SB-1 (CONDEA) eingerührt. Die mittlere Größe der Tonerdepartikel im Sol beträgt 65 nm.

Zur Fällung der böhmischen Tonerde wird das Tonerdesol auf 70°C aufgeheizt. Anschließend wurde der pH-Wert durch Zugabe von Natriumaluminatlösung (21,1 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 16,8 l/h)

angehoben und durch gleichzeitige Zugabe von Aluminiumsulfatlösung (6,2 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 21,6 l/h) auf 7,3 eingestellt. Die gefällte böhmische Tonerde wurde abfiltriert, mit vollentsalztem Wasser gewaschen (50 g Wasser/g Tonerde) und mittels eines Sprühtrockners getrocknet (Luftaustrittstemperatur 120°C).

Die Ermittlung der Porengrößenverteilung, des Gesamtporenvolumens, der spezifischen Oberfläche und der Verunreinigungen erfolgte nach der unter Experimentelles beschriebenen Methode. Das gemäß Beispiel 2 erhaltene Produkt zeigt nach einer Aktivierung von 3h bei 550°C die in Tabelle 2 angegebene Porengrößenverteilung, ein Gesamtporenvolumen (0 bis 100 nm) von 1,55 ml/g und eine spezifische Oberfläche von 274 m<sup>2</sup>/g. Dabei lag der mittlere Porenradius bei 12 nm. Die Kristallitgröße, ermittelt am 120-Reflex, betrug 4 nm, der Na-Gehalt 58 ppm und der Sulfat-Gehalt 504 ppm.

### Beispiel 3

Zur Herstellung eines Tonerdesoles wurden zu 80 kg Wasser 20 kg Eisessig und anschließend 1,43 kg DISPERAL ® Sol P3 (CONDEA) eingerührt. Die mittlere Größe der Tonerdepartikel im Sol betrug 22 nm.

Zur Fällung der böhmischen Tonerde wurde das Tonerdesol auf 70 °C aufgeheizt. Anschließend wurde der pH-Wert durch Zugabe von Natriumaluminatlösung (21,1 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 16,8 l/h) angehoben und durch gleichzeitige Zugabe von Aluminiumsulfatlösung (6,2 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 21,6 l/h) auf 7,3 eingestellt. Die gefällte böhmische Tonerde wurde abfiltriert, mit vollentsalztem Wasser gewaschen (50 g Wasser/g Tonerde) und mittels eines Sprühtrockners getrocknet (Luftaustrittstemperatur 120°C).

gungen erfolgte nach der unter Experimentelles beschriebenen Methode. Das gemäß Beispiel 3 erhaltene Produkt zeigte nach einer Aktivierung von 3h bei 550°C ein Gesamtporenvolumen (0-100 nm) von 1,46 ml/g und eine spezifische Oberfläche von 277 m<sup>2</sup>/g. Dabei lag der mittlere Porenradius bei 10 nm. Die Kristallitgröße, ermittelt am 120-Reflex, beträgt 4 nm. Der Na-Gehalt beträgt 53 ppm und der Sulfat-Gehalt 539 ppm.

#### Beispiel 4

Zur Herstellung eines Tonerdesoles werden zu 99 kg Wasser 1,0 kg Ameisensäure und anschließend 1,43 kg CATAPAL A (CONDEA Vista) eingerührt. Die mittlere Größe der Tonerdepartikel im Sol betrug 90 nm.

Zur Fällung der böhmischen Tonerde wird das Tonerdesol auf 70°C aufgeheizt. Anschließend wurde der pH-Wert durch Zugabe von Natriumaluminatlösung (21,1% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 16,8 l/h) angehoben und durch gleichzeitige Zugabe von Aluminiumsulfatlösung (6,2 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 21,6 l/h) auf 7,3 eingestellt. Die gefällte böhmische Tonerde wird abfiltriert, mit vollentsalztem Wasser gewaschen (50 g Wasser/g Tonerde) und mittels eines Sprühtrockners getrocknet (Luftaustrittstemperatur 120°C).

Die Ermittlung der Porengrößenverteilung, des Gesamtporenvolumens, der spezifischen Oberfläche und der Verunreinigungen erfolgte nach der unter Experimentelles beschriebenen Methode. Das nach Beispiel 4 erhaltene Produkt zeigte nach einer Aktivierung von 3h bei 550°C ein Gesamtporenvolumen (0 bis 100 nm) von 1,25 ml/g und eine spezifische Oberfläche von 277 m<sup>2</sup>/g. Dabei liegt der mittlere Porenradius bei 11 nm. Die Kristallitgröße, ermittelt am 120-Reflex, betrug 4 nm, der Na-Gehalt 126 ppm und der Sulfat-Gehalt 464 ppm.

## Beispiel 5

5 Zur Herstellung eines Tonerdesoles wurden zu 98,77 kg Wasser 1,23 kg 65 %-ige Salpetersäure und anschließend 1,43 kg PURAL 200 (CONDEA) eingerührt. Die mittlere Größe der Tonerdepartikel im Sol beträgt 240 nm.

10 Zur Fällung der böhmischen Tonerde wird das Tonerdesol auf 70°C aufgeheizt. Anschließend wird der pH-Wert durch Zugabe von Natriumaluminatlösung (21,1 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 16,8 l/h) angehoben und durch gleichzeitige Zugabe von Aluminiumsulfatlösung (6,2 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 21,6 l/h) auf 7,3 eingestellt. Die gefällte böhmische Tonerde wird abfiltriert, mit vollentsalztem Wasser gewaschen (50 g Wasser/g Tonerde) und mittels eines Sprühtrockners getrocknet (Luftaustrittstemperatur 120°C).

20 Die Ermittlung der Porengrößenverteilung, des Gesamtporenvolumens, der spezifischen Oberfläche und der Verunreinigungen erfolgte nach der unter Experimentelles beschriebenen Methode. Das gemäß Beispiel 5 erhaltene Produkt zeigt nach einer Aktivierung von 3h bei 550°C ein Gesamtporenvolumen (0-100 nm) von 0,98 ml/g und eine spezifische Oberfläche von 279 m<sup>2</sup>/g. Dabei lag der mittlere Porenradius bei 7 nm. Die Kristallitgröße, ermittelt am 120-Reflex, betrug 4 nm, der Na-Gehalt 42 ppm und der Sulfat-Gehalt 0,1 %.

30 Die Poreneigenschaften der gemäß den Beispielen 2 bis 5 erhaltenen Tonerde, in Abhängigkeit von der mittleren Partikelgröße im vorgelegten Sol sind in Tabelle 1 zusammengefaßt:

Tabelle 1

	Mittl. Partikelgröße	Porenvolumen	Mittl. Porenradius im Sol (0-100 nm)
5	22 nm	1,46 ml/g	10 nm
	65 nm	1,55 ml/g	12 nm
	90 nm	1,25 ml/g	11 nm
	240 nm	0,98 ml/g	7 nm

- 10 Man erkennt, daß im Bereich eines Soles mit einer Partikelgröße von 65 nm in der wäßrigen Vorlage ein maximales Porenvolumen und ein maximaler mittlerer Porenradius erreicht werden kann.

#### Beispiel 6

- 20 2,2 kg einer aus Acrylsäure und Methacrylsäure bestehenden Polymerdispersion (DILEXO MM 16, NESTE Chemicals GmbH, Düsseldorf) wurden in 90 kg Wasser eingerührt. Die mittlere Partikelgröße in der Dispersion betrug 39 nm.

- 25 Zur Vorbereitung der Fällung wurde die Polymerdispersion durch tropfenweise Zugabe von Aluminiumsulfat-Lösung auf pH 3,5 eingestellt und auf 70°C aufgeheizt. Zur Fällung der böhmischen Tonerde wurde der pH-Wert durch Zugabe von Natriumaluminatlösung (21,1%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 16,8 l/h) angehoben und durch gleichzeitige Zugabe von Aluminiumsulfatlösung (6,2 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 21,6 l/h) auf 7,3 eingestellt. Die gefällte böhmische Tonerde wurde abfiltriert, mit vollentsalztem Wasser gewaschen (50 g Wasser/g Tonerde) und mittels eines Sprühtrockners getrocknet (Luftaustrittstemperatur 120°C).
- 30

- 35 Die Ermittlung der Porengrößenverteilung, des Gesamtporenvolumens, der spezifischen Oberfläche und der Verunreinigungen erfolgte nach der unter Experimentelles beschriebenen Methode. Das gemäß Beispiel 6 erhaltene Produkt zeigte nach einer Aktivierung von 3h bei 550°C ein Gesamtporenvolumen (0-100 nm) von 1,20 ml/g und eine spezifische Ober-

fläche von 325 m<sup>2</sup>/g. Dabei liegt der mittlere Porenradius bei 7 nm. Die Kristallitgröße, ermittelt am 120-Reflex, betrug 4 nm, der Na-Gehalt 94 ppm und der Sulfat-Gehalt 1,0 %.

5

#### Beispiel 7

10

2,2 kg einer aus Acrylsäure und Methacrylsäure bestehenden Polymerdispersion (DILEXO MM 16, NESTE Chemicals GmbH, Düsseldorf) werden in 90 kg Wasser eingerührt. Die mittlere Partikelgröße in der Dispersion betrug 51 nm.

20

Zur Vorbereitung der Fällung wurde die Polymerdispersion durch tropfenweise Zugabe von Natriumaluminat-Lösung auf pH 11,5 eingestellt und auf 70°C aufgeheizt. Zur Fällung der böhmischen Tonerde wurde der pH-Wert durch Zugabe von Aluminiumsulfatlösung (6,2 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 21,6 l/h) abgesenkt und durch gleichzeitige Zugabe von Natriumaluminatlösung (21,1 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 16,8 l/h) auf 7,3 eingestellt. Die gefällte böhmische Tonerde wurde abfiltriert, mit vollentsalztem Wasser gewaschen (50 g Wasser/g Tonerde) und mittels eines Sprühtrockners getrocknet (Luftaustrittstemperatur 120°C).

25

Die Ermittlung der Porengrößenverteilung, des Gesamtporenvolumens, der spezifischen Oberfläche und der Verunreinigungen erfolgte nach der unter Experimentelles beschriebenen Methode.

30

Das gemäß Beispiel 7 erhaltene Produkt zeigte nach einer Aktivierung von 3h bei 550°C ein Gesamtporenvolumen (0 bis 100 nm) von 1,20 ml/g und eine spezifische Oberfläche von 299 m<sup>2</sup>/g. Dabei lag der mittlere Porenradius bei 7 nm. Die Kristallitgröße, ermittelt am 120-Reflex, betrug 3 nm, der Na-Gehalt betrug 72 ppm und der Sulfat-Gehalt 1,0 %.

35

Tabelle 2

Beispiel 1		Beispiel 2		Beispiel 3	
Radius A	Poren-Vol. [cc/g]	Radius A	Poren-Vol. [cc/g]	Radius A	Poren-Vol. [cc/g]
11,53	0,00E+00	11,48	0,00E+00	11,6	0,00E+00
13,32	0,00E+00	13,25	0,00E+00	13,26	0,00E+00
14,09	0,00E+00	14,08	0,00E+00	14,02	0,00E+00
14,9	0,00E+00	14,77	0,00E+00	14,83	0,00E+00
15,72	0,00E+00	15,62	0,00E+00	15,68	0,00E+00
16,48	0,00E+00	16,52	0,00E+00	16,59	0,00E+00
17,45	0,00E+00	17,48	0,00E+00	17,55	0,00E+00
18,43	0,00E+00	18,46	0,00E+00	18,55	0,00E+00
19,45	0,00E+00	19,46	0,00E+00	19,52	0,00E+00
20,78	1,34E-03	20,74	0,00E+00	20,77	0,00E+00
22,22	4,86E-03	22,14	0,00E+00	22,09	0,00E+00
23,65	1,12E-02	23,68	0,00E+00	23,43	0,00E+00
25,2	2,43E-02	25,35	2,64E-04	25,16	0,00E+00
27,11	5,96E-02	27,03	1,71E-03	27,15	0,00E+00
29,3	1,30E-01	29,06	6,25E-03	29,27	3,95E-03
31,67	2,59E-01	31,45	1,18E-02	31,49	1,63E-02
34,34	4,18E-01	34,21	3,19E-02	34,07	5,28E-02
36,46	4,79E-01	36,3	3,97E-02	36,27	8,50E-02
37,78	5,25E-01	37,43	5,34E-02	37,66	1,17E-01
38,9	5,70E-01	38,94	7,13E-02	38,98	1,63E-01
40,32	6,11E-01	40,51	9,29E-02	40,55	2,27E-01
42,08	6,44E-01	42,04	1,21E-01	42,3	3,06E-01
43,85	6,69E-01	43,91	1,62E-01	43,92	3,62E-01
45,83	6,94E-01	45,89	2,02E-01	45,74	4,15E-01
47,8	7,09E-01	47,93	2,45E-01	47,95	4,87E-01
49,89	7,29E-01	50,24	3,06E-01	50,15	5,43E-01
52,56	7,52E-01	52,73	3,64E-01	52,48	6,07E-01
54,97	7,60E-01	55,27	4,19E-01	55,15	6,61E-01
57,35	7,76E-01	58,24	4,88E-01	58,31	7,25E-01
60,87	7,89E-01	61,61	5,42E-01	61,46	7,81E-01
64,24	7,97E-01	65,19	5,97E-01	65,02	8,42E-01
68,48	8,10E-01	69,45	6,70E-01	69,05	8,84E-01
73,65	8,17E-01	74,02	7,20E-01	73,86	9,35E-01
78,69	8,24E-01	79,49	7,77E-01	79,4	9,78E-01
84,41	8,30E-01	85,94	8,40E-01	85,09	1,02E+00
90,71	8,36E-01	92,9	8,95E-01	92,49	1,08E+00
98,16	8,42E-01	101,74	9,58E-01	101,15	1,12E+00
108,02	8,47E-01	112,74	1,02E+00	112,23	1,17E+00
120,49	8,52E-01	126,63	1,08E+00	125,42	1,20E+00
135,88	8,57E-01	143,35	1,14E+00	142,44	1,23E+00
155,57	8,62E-01	164,42	1,20E+00	163,89	1,26E+00
182,4	8,67E-01	195,37	1,26E+00	190,43	1,30E+00
223	8,72E-01	241,94	1,32E+00	231,5	1,33E+00
294,58	8,77E-01	323,12	1,39E+00	297,27	1,37E+00
420,95	8,83E-01	454,54	1,44E+00	432,76	1,42E+00
651,25	8,88E-01	809,41	1,52E+00	701,87	1,46E+00
1173,16	8,92E-01	1429,05	1,55E+00	1007,59	1,46E+00

Tabelle 2 (Fortsetzung)

Beispiel 4		Beispiel 5	
Radius	Poren-Vol.	Radius	Poren-Vol.
A	[cc/g]	A	[cc/g]
11,42	0,00E+00	11,53	0,00E+00
13,1	2,03E-04	13,21	0,00E+00
13,84	4,84E-04	13,96	0,00E+00
14,62	8,55E-04	14,76	0,00E+00
15,45	8,55E-04	15,61	0,00E+00
16,34	1,43E-03	16,53	0,00E+00
17,29	1,99E-03	17,5	0,00E+00
18,31	2,76E-03	18,54	0,00E+00
19,42	3,66E-03	19,62	0,00E+00
20,62	4,66E-03	20,67	0,00E+00
21,95	5,28E-03	22,07	8,42E-04
23,43	7,13E-03	23,6	2,46E-03
25,05	9,32E-03	25,06	7,19E-03
26,81	1,20E-02	26,81	1,43E-02
28,6	1,44E-02	29,04	3,27E-02
31,07	2,13E-02	31,52	6,26E-02
33,73	2,74E-02	34,19	1,30E-01
35,5	3,11E-02	36,38	1,72E-01
36,86	3,62E-02	37,74	2,19E-01
38,27	4,16E-02	39,01	2,76E-01
39,8	4,70E-02	40,42	3,50E-01
41,38	5,40E-02	42,18	4,31E-01
42,86	6,07E-02	43,99	5,02E-01
45,02	7,54E-02	45,86	5,77E-01
47,43	8,54E-02	47,73	6,20E-01
49,24	9,49E-02	49,82	6,82E-01
51,54	1,15E-01	52,22	7,22E-01
54,56	1,35E-01	54,67	7,53E-01
57,72	1,60E-01	57,77	7,84E-01
60,69	1,83E-01	60,98	8,03E-01
64,47	2,22E-01	64,49	8,22E-01
68,87	2,59E-01	67,94	8,32E-01
73,48	3,17E-01	72,52	8,48E-01
78,91	3,69E-01	78,39	8,57E-01
85,69	4,43E-01	84,04	8,66E-01
93,44	5,16E-01	90,57	8,74E-01
102,31	6,05E-01	98,5	8,81E-01
112,48	6,82E-01	108,29	8,88E-01
125,17	7,70E-01	120,35	8,96E-01
141,76	8,55E-01	135,46	9,03E-01
161,22	9,36E-01	154,42	9,09E-01
190,61	1,03E+00	177,26	9,16E-01
232,53	1,09E+00	226,1	9,28E-01

130,50

1,0E+00

4,57

1,0E-01

Tabelle 2 (Fortsetzung)

Beispiel 6		Beispiel 7	
Radius A	Poren-Vol. I [cc/g]	Radius A	Poren-Vol. I [cc/g]
11,64	0,00E+00	11,51	0,00E+00
13,34	0,00E+00	13,23	0,00E+00
14,11	0,00E+00	13,89	0,00E+00
14,95	0,00E+00	14,72	0,00E+00
15,81	0,00E+00	15,65	0,00E+00
16,7	0,00E+00	16,41	0,00E+00
17,6	0,00E+00	17,26	0,00E+00
18,61	0,00E+00	18,45	0,00E+00
19,71	5,42E-04	19,57	0,00E+00
20,96	2,71E-03	20,67	7,98E-05
22,33	8,35E-03	22,05	1,66E-03
23,72	1,95E-02	23,48	4,57E-03
25,38	4,11E-02	25,13	1,34E-02
27,22	7,72E-02	27,09	2,72E-02
29,29	1,37E-01	29,12	4,50E-02
31,68	2,49E-01	31,53	7,46E-02
34,38	4,03E-01	34,18	1,18E-01
36,44	4,65E-01	36,1	1,47E-01
37,77	5,25E-01	37,59	1,90E-01
39,13	5,73E-01	39,18	2,48E-01
40,59	6,18E-01	40,51	2,95E-01
42,22	6,52E-01	42,1	3,82E-01
43,92	6,85E-01	44,09	4,59E-01
45,83	7,13E-01	45,93	5,49E-01
47,88	7,37E-01	47,92	6,28E-01
50,2	7,61E-01	50,08	6,98E-01
52,61	7,82E-01	52,46	7,58E-01
55,02	8,02E-01	55,2	8,13E-01
57,99	8,25E-01	58,04	8,60E-01
61,48	8,45E-01	61	8,91E-01
64,97	8,65E-01	64,59	9,22E-01
69,06	8,91E-01	69,06	9,46E-01
74,04	9,18E-01	73,47	9,64E-01
79,61	9,49E-01	78,2	9,80E-01
85,86	9,79E-01	84,07	9,96E-01
93,22	1,02E+00	92,31	1,02E+00
102,36	1,05E+00	102,41	1,03E+00
113,32	1,07E+00	111,74	1,04E+00
125,91	1,09E+00	123,75	1,06E+00
141,67	1,11E+00	137,64	1,06E+00
164,7	1,12E+00	161,76	1,08E+00
193,16	1,14E+00	190,92	1,09E+00
238,94	1,15E+00	230,14	1,10E+00
307,19	1,17E+00	299,79	1,11E+00
447,68	1,18E+00	453,25	1,13E+00
698,1	1,19E+00	737,46	1,16E+00
1007,91	1,19E+00	1367,11	1,18E+00

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Tonerdehydraten durch Fällung von basischen und/oder sauren Aluminiumsalzen, dadurch gekennzeichnet, daß die Fällung aus einem wäßrigen Medium erfolgt, welches als Kristallisationskeime enthält:

(a) Tonerdehydrate und/oder Tonerden, wobei die Kristallisationskeime (a) in dem Medium einen mittleren Durchmesser von 12 bis 250 nm, aufweisen und/oder

(b) organische Polymere / Oligomere, welche in dem Medium Latices ausbilden, wobei die Kristallisationskeime (b) in dem Medium einen mittleren Durchmesser von 10 bis 500 nm aufweisen.

2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Kristallisationskeime einen mittleren Durchmesser von 20 bis 150 nm, vorzugsweise 50 bis 100 nm, aufweisen.

3. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß zur Fällung Kristallisationskeime in einer Menge von 0,1 bis 5 Gew.%, vorzugsweise 0,5 bis 2 Gew.%, bezogen auf die ausgefällten Tonerdehydrate und berechnet als  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , eingesetzt werden.

4. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche dadurch gekennzeichnet, daß

- die Kristallisationskeime in einer wäßrigen sauren Lösung vorgelegt werden und
- eine oder mehrere basische Aluminiumsalze und eine oder mehrere saure Aluminiumsalze gemeinsam hinzugefügt werden.

5. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche dadurch gekennzeichnet, daß als organische Polymere Polyacrylsäuren, Polymethacrylsäure, Polyacrylate, Polystyrole, Polyvinylacetate, Polyvinylversalate sowie deren Mischungen oder Copolymere eingesetzt werden.

5

6. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche dadurch gekennzeichnet, daß als basische Aluminiumsalze Alkali-, Erdalkalialuminate oder Aluminiumhydroxysalze eingesetzt werden.

10

7. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß als saure Aluminiumsalze Aluminiumsulfat, Aluminiumnitrat, Aluminiumchlorid oder Aluminiumformiat eingesetzt werden.

8. Boehmitische Tonerde und /oder pseudoboehmitische Tonerde mit einem Porenvolumen von 1,0 bis 1,6 ml/g und einem mittleren Porenradius von 6 bis 12 nm bei einer Kristallitgröße, ermittelt am 120-Reflex, von 3 bis 5 nm hergestellt gemäß einem Verfahren der vorherigen Ansprüche.

20

25

30

35

## 5 Zusammenfassung

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Tonerdehydraten durch Fällung von Aluminiumsalzen in Gegenwart von Kristallisationskeimen bestimmter Größe.

10

20

25

30

j

